Über das
Phosphorsuboxyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Weidner
aus Euerdorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1908.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1909.

142

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0121

Einleitung.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Suboxyde beanspruchen das Interesse der Chemiker nach verschiedenen Richtungen. Bei verschiedenen derartiger bekannt gewordenen Verbindungen sind interessante Verhältnisse aufgedeckt worden, während man sich über die Natur anderer Suboxyde auf Grund widersprechender Literaturangaben noch nicht vollständig im klaren ist. Zu letzteren gehören die niederen Oxyde des Phosphors, die ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Gutbier einer Neubearbeitung unterzogen habe.

Folgende kurze geschichtliche Notizen mögen zur Orientierung angeführt werden.

Die früher als Phosphoroxyd betrachteten Substanzen erkannte Schrötter[1]) schon 1852 als roten Phosphor in verschiedenen Graden der Reinheit und Verteilung.

Die durch unvollständige Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff unter Wasser, worüber Vogel, Pelouze und Böttger berichten, oder durch unvollständiges Verbrennen von Phosphor, der in dünner Schicht in einer Porzellanschale oder Glaskugel ausgebreitet ist, an der Luft, wie Le Verrier[2]) fand, oder durch Hin-

---

[1]) Ber. Wien. Akad. 8 (1852), 246.

[2]) Ann. 27 (1838), 167.

zufügen von Ammoniumnitrat zu geschmolzenem Phosphor nach Marchand[1]), oder die durch Kochen von Phosphor in einer wässrigen Lösung von Überjodsäure oder Jodsäure, oder mit einem Gemisch von Natriumperjodat und verdünnter Salpetersäure, oder von Natriumjodat mit verdünnter Schwefelsäure von Bengieser[2]) bereiteten sogenannten Phosphoroxyde waren ebenfalls nichts anderes als durch Säuren des Phosphors verunreinigter roter Phosphor.

Durch die schönen, von Michaelis und seinen Mitarbeitern publizierten Arbeiten, auf die ich später noch zurückkommen werde, hat nun die Existenz eines Phosphorsuboxyds von der Zusammensetzung P_4O als gesichert zu gelten, während nach den Untersuchungen von A. Besson, auf die ich ebenfalls später noch eingehen werde, nicht dieses Phosphorsuboxyd, P_4O, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung P_2O erhalten wird. Die Tatsache, daß es zwischen Michaelis und Besson trotz Nachprüfung der Forschungsergebnisse zu keiner Einigung gekommen ist, ferner daß Burgeß und Chapmann[3]) behaupten, der bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf die bei der sich zwischen wässrig-alkoholischem Alkali und gewöhnlichem, feingekörnten Phosphor abspielenden Reaktion gebildete rotgefärbte Lösung entstehende Niederschlag wäre nur unreiner roter Phosphor, besitze keinen konstanten Gehalt an Phosphor und sei ferner noch mit Wasserstoff und anderen Elementen verunreinigt, sowie die Behauptung von Besson[4]), daß das von Michaelis als Phosphorsuboxyd P_4O angesprochene

[1]) J. prakt. Chem. **13** (1838), 442.
[2]) Ann. **17** (1836), 258.
[3]) J. Chem. Soc. 79 (1901), 1235.
[4]) Compt rend. **132**, (1901) 1556.

Produkt nur mit rotem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff verunreinigtes Phosphorsuboxyd P_2O sei, bot Veranlassung zu der im nachfolgenden mitgeteilten Experimentaluntersuchung.

Die Aufgabe, die ich zu lösen hatte, bestand also darin, nachzuweisen, ob zwei verschiedene Phosphorsuboxyde existenzfähig seien, also ob P_4O und P_2O zu erhalten wären, oder ob nur eines von beiden als Verbindung anzusprechen sei, oder ob schließlich ein niederes Oxyd des Phosphors überhaupt nicht existiert, wie Burgeß und Chapmann annehmen.

Zur Entscheidung über diese Frage galt es, die Experimentaluntersuchung von Michaelis und seinen Schülern einerseits, sowie die von Besson andererseits noch einmal unter peinlichst genauer Anlehnung an die von den einzelnen Forschern gegebenen Vorschriften auszuführen.

Über die Resultate dieser Untersuchung zu berichten, ist der Zweck der folgenden Zeilen.

Experimenteller Teil.

I. Die Arbeiten von Michaelis und seinen Mitarbeitern[1]).

In Gemeinschaft mit Pitsch hat Michaelis nachgewiesen, daß gewöhnlicher, fein gekörnter Phosphor sich in wässrig-alkoholischem Alkali mit roter Farbe löst, und daß aus solchen Flüssigkeiten durch Säuren ein Niederschlag abgeschieden wird, der zunächst eine grünlich gefärbte, voluminöse Masse darstellt und sich durch Gefrierenlassen in ein spezifisch schweres, feines, gelb gefärbtes Pulver verwandelt. Letzteres ist den Analysen nach P_4O.

Michaelis und von Arend haben dann später gezeigt, daß das gleiche Produkt auch entsteht, wenn man unterphosphoriger Säure Wasser entzieht. Das sich zunächst nach:

$$4\,H_3PO_2 = 2\,P_2O + 6\,H_2O$$

wohl bildende Suboxyd P_2O ist sehr unbeständig; es verliert sofort Sauerstoff und geht nach:

$$2\,P_2O = P_4O + O$$

in das oben erwähnte Suboxyd P_4O über.

An Stelle von unterphosphoriger Säure kann man, wie Michaelis und von Arend gezeigt haben, sehr

[1]) Vgl. Michaelis und Pitsch, Ber. **32** (1899), 337; Ann. **310** (1900), 45. — Michaelis und v. Arend, Ann. **314** (1901), 259; **325** (1902), 361.

zweckmäßig Ammoniumhypophosphit zur Darstellung von P_4O verwenden, da es leicht in völlig reinem Zustande zu erhalten ist und wasserentziehenden Mitteln gegenüber das gleiche Verhalten zeigt, wie unterphosphorige Säure selbst.

Als wasserentziehendes Mittel kommt Essigsäureanhydrid in Betracht; Säurechloride, wie z. B. Acetylchlorid, wirken ebenso, doch ist das Reaktionsprodukt immer mit Phosphor und festem Phosphorwasserstoff verunreinigt.

Unter engster Anlehnung an die von Michaelis gegebenen Vorschriften verfuhr ich folgendermaßen.

a) Einwirkung von verdünnten Säuren auf die durch wässrig-alkoholisches Alkali und gewöhnlichen Phosphor erhaltene Lösung.

Am besten eignet sich zur Darstellung der gewünschten Verbindung granulierter Phosphor, da dieser dem Lösungsmittel eine möglichst große Oberfläche darbietet. Man gewinnt derartig fein granulierten Phosphor bekanntlich dadurch, daß man gewöhnlichen Phosphor in Stangenform mit einer Harnstofflösung, die auf ungefähr 50° erwärmt ist, solange schüttelt, bis er die gewünschte feine Verteilung zeigt. So vorbereitetes Material, das mit Wasser gründlich gereinigt worden war, verteilte ich in mehrere Kölbchen, befreite es von den letzten Spuren des noch anhaftenden Wassers durch zweimaliges Abspülen mit 95%igem Alkohol und übergoß es dann mit einer Mischung von 1 Vol. 10%iger Natronlauge und 2 Vol. Alkohol. Hierbei entwickelte sich stetig in feinen Bläschen ein Gas, das nach Phosphorwasserstoff roch, aber, wie meine Untersuchungen in Übereinstimmung

mit denen von Michaelis zeigten, fast reiner Wasserstoff war, dem nur wenig Phosphorwasserstoff beigemengt ist.

Die erste Einwirkung des wässrig-alkoholischen Alkalis auf Phosphor dürfte also, wie Michaelis schon anführt, nach der Gleichung:

$$P_4 + H_2O = P_4O + H_2$$

verlaufen, wobei der Wasserstoff in statu nascendi etwas Phosphor in Phosphorwasserstoff überführt.

Nach etwa fünf Minuten entstand eine rot gefärbte Flüssigkeit, die ich, sobald sie gesättigt war, von dem unangegriffenen Phosphor möglichst vollständig abgoß. Die kalte, rot gefärbte Lösung filtrierte ich in überschüssige verdünnte Salzsäure, wobei sich ein grünlich gefärbter, voluminöser Niederschlag abschied. Den Phosphor behandelte ich von neuem mit dem oben angegebenen Reaktionsgemisch und setzte das Verfahren solange fort, bis die gewünschte Menge des Niederschlags erhalten worden war.

Nach eintägigem Stehen des Reaktionsgemisches heberte ich den größten Teil der Flüssigkeit ab, brachte den Niederschlag auf ein gehärtetes Filter und befreite ihn so nach Möglichkeit von der anhängenden Flüssigkeit. Da Michaelis nachgewiesen hatte, — seine Befunde wurden von mir durchaus bestätigt — daß der Niederschlag sich nur nach dem Gefrieren ordentlich auswaschen läßt, verfuhr ich ebenso, d. h. ich brachte den Rückstand in ein Becherglas, das in eine Kältemischung gestellt wurde. Nach dem Gefrieren des Niederschlags und Auftauen des Eises wurde ein spezifisch schweres Pulver erhalten, das man nun auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser und dann zur

Verdrängung des letzteren mit Alkohol und Äther auswaschen konnte.

Schließlich wurden Filter und Niederschlag im Vakuumexsikkator zuerst neben Schwefelsäure und nach ein bis zwei Tagen neben Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Erhitzen beim Trocknen ist zu vermeiden. Wendet man nämlich beim Trocknen eine erhöhte Temperatur an, so bildet sich immer unterphosphorige Säure, die dann dem Oxyde anhaftet und zu falschen Analysenresultaten Veranlassung gibt.

Das schließlich erhaltene Präparat war gelb bis orangerot gefärbt. Michaelis hat schon darauf hingewiesen, daß die Farbe sehr von der Feinheit des Pulvers abhängig ist; meine Versuche bestätigten diese Angaben durchaus.

Bevor ich auf die Angabe der Analysenresultate eingehe, möchte ich kurz den Analysengang selbst beschreiben, wie ich ihn im Anschlusse an das von Michaelis und seinen Mitarbeitern ausgearbeitete Verfahren anwandte.

a) Bestimmung des Phosphors.

Diese erfolgte in der Weise, daß der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert und in Form von Magnesiumpyrophosphat gewogen wurde.

Es ist dabei nötig, nur relativ geringe Mengen des Suboxyds anzuwenden, da sonst ein reichlicher Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entsteht, dessen vollständiges Auswaschen sehr erschwert bzw. unmöglich ist. Als Oxydationsmittel diente Brom und Wasser. Das Suboxyd wurde in ein Glasstöpfel-

glas von ungefähr 250 ccm Inhalt, in dem sich Bromwasser befand, gebracht und zwar so, daß die Berührung des Suboxyds mit Brom erst nach Verschluß der Flasche stattfinden konnte. Nachdem die sich zunächst bildenden Nebel verschwunden waren und das Suboxyd vollständig gelöst war, spülte ich die Flüssigkeit in ein Becherglas, verdampfte das überschüssige Brom und fällte in üblicher Weise Ammonium-Magnesiumphosphat aus, das nach der Reinigung noch einmal gelöst und abermals abgeschieden wurde. Der schließlich äußerst sorgfältig ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde nun verascht, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

b) Bestimmung des Sauerstoffs.

Da eine direkte Bestimmung des Sauerstoffs im Phosphorsuboxyde nicht ausführbar ist, so ermittelte ich den Sauerstoffgehalt indirekt, nämlich aus der zur Oxydation des Phosphorsuboxyds zu Phosphorpentoxyd bzw. Phosphorsäure nötigen Menge Sauerstoff. Vorausgesetzt war dabei, daß die Verbindung nur Phosphor und Sauerstoff, also keinen an Phosphor gebundenen Wasserstoff enthält, was in Übereinstimmung mit Michaelis von mir durch eine besondere Versuchsreihe nachgewiesen worden ist.

Bezeichnet man die in A Gewichtsteilen Suboxyd erhaltene Menge Phosphor mit x und die Menge des mit x verbundenen Sauerstoffs mit y, so ist:

$$\text{I. } A = x + y.$$

31 Teile Phosphor brauchen zur Umwandlung in Phosphorsäure 40 Teile Sauerstoff, x Teile Phosphor mithin $\frac{40}{31} \cdot x$ Sauerstoff. Ist aber dieser Phosphor Be-

standteil des Suboxyds, so erfordert seine Oxydation selbstverständlich eine kleinere Sauerstoffmenge. Die Differenz dieser beiden Sauerstoffmengen ist eben der Sauerstoffgehalt des Suboxyds. Bezeichnet man die zur vollständigen Oxydation von A Teilen Suboxyd nötige Sauerstoffmenge mit B, so ist der Sauerstoff in A Gewichtsteilen Suboxyd:

$$\text{II. } y = \frac{40}{31} \cdot x - B.$$

Die Auflösung dieser beiden Gleichungen nach y ergibt:

$$y = \frac{40\,A - 31\,B}{71}.$$

Aus y aber ergibt sich weiter nach der Formel:

$$\frac{y\ 100}{A}$$

der Prozentgehalt des Phosphorsuboxyds an Sauerstoff.

Es kommt also darauf an, die Größe B zu ermitteln. Dies konnte nach zwei Methoden erfolgen:

1. Das Suboxyd wurde mit einer gemessenen Menge $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, wobei völlige Oxydation zu Phosphorsäure erfolgte. Angewandt wurde ein Überschuß von Permanganatlösung und hierauf die nicht verbrauchte Menge durch $\frac{n}{10}$-Oxalsäurelösung zurücktitriert.

Zur Ausführung der Bestimmung verrieb man die Substanz mit Glaspulver und etwas Wasser in einer Porzellanschale, versetzte dann das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure, fügte aus einer Bürette Kaliumpermanganatlösung im Überschuß zu und erhitzte dann

während 40 Minuten auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 50° bis 60°. Hierbei bildete sich trotz des Zusatzes eines großen Überschusses von verdünnter Schwefelsäure ein brauner Niederschlag von Mangandioxydhydrat, der jedoch nichts schadete, da beim Zurücktitrieren mit Oxalsäure alles in Lösung ging.

2. Da bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Manganverbindungen etwas Sauerstoff verloren ging (ich erhielt nur 10,3% Sauerstoff), so benutzte ich zu weiteren Bestimmungen die zweite Methode von Michaelis.

Diese beruht darauf, daß beim Erhitzen einer Kaliumpermanganatlösung mit Salzsäure bei Gegenwart von Phosphorsuboxyd ein Teil des Chlors zur Oxydation des Suboxyds verbraucht und dem entsprechend weniger Chlor gefunden wird. Der Sauerstoff läßt sich also ebenfalls indirekt und zwar jodometrisch mit Natriumthiosulfat bestimmen.

Zur Ausführung der Bestimmung brachte ich das Suboxyd in einen Kolben und fügte Kaliumpermanganatlösung und dann Salzsäure tropfenweise zu. Das sich entwickelnde Chlor wurde wie üblich in Jodkaliumlösung aufgefangen, worauf man das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrierte.

Die Berechnungsart will ich an einem Beispiel zeigen.

10 ccm der von mir verwandten $\frac{n}{10}$-Oxalsäurelösung entsprachen 9,6 ccm Kaliumpermanganatlösung. 60 ccm Kaliumpermanganatlösung entsprachen andererseits 57,6 ccm Natriumthiosulfatlösung. Angewandt wurden 60 ccm Kaliumpermanganatlösung.

Zum Titrieren des freigemachten Jods wurden 3,4 ccm Natriumthiosulfatlösung verwendet.

$$\begin{array}{r} 57{,}6 \\ -\ 3{,}4 \\ \hline 54{,}2 \end{array}$$

Angewandte Substanz: 0,0458 g.

10 ccm $\frac{n}{10}$-Oxalsäure = 9,6 ccm Kaliumpermanganat = 0,008 g Sauerstoff. — 60 ccm Kaliumpermanganatlösung = 57,6 ccm Natriumthiosulfatlösung. — 9,6 ccm Kaliumpermanganatlösung = $\frac{75{,}6 \cdot 9{,}6}{60}$ = 9,21 ccm Natriumthiosulfatlösung. — 9,21 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0,008 g Sauerstoff. — 1 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0,00086 g Sauerstoff. — 54,2 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0,046612 g Sauerstoff.

0,046612 g Sauerstoff wurden also zur Oxydation von der angewandten Menge Substanz verbraucht.

$$\frac{40 \cdot 0{,}0458 - 31 \cdot 0{,}046612}{71} = 0{,}00545$$

$$\frac{0{,}00545 \cdot 100}{0{,}0458} = 11{,}8\,\%\text{ Sauerstoff.}$$

Ein auf die oben geschilderte Weise aus der durch wässrig-alkoholisches Alkali bewirkten Phosphorlösung durch Säuren erhaltenes Präparat ergab folgende Resultate:

Angew. Subst.:	1. 0,0894 g	Gef.: 1. 0,2870 g $Mg_2P_2O_7$
	2. 0,2443 g	2. 0,7870 g „
	3. 0,1954 g	3. 0,6298 g „

Berechnet für:	Gefunden:
P_4O	1. 89,43 % P
88,58 % P	2. 89,74 % „
	3. 89,78 % „
	Im Mittel: 89,64 % P.

Das zuerst erhaltene und mit diesen Resultaten analysierte Präparat unterwarf ich der Reinigung, indem ich es in kaltem wässrig-alkoholischen Alkali löste und die Lösung in ebenfalls abgekühlte verdünnte Salzsäure filtrierte. So wurde mit allen Präparaten verfahren, die später analysiert wurden.

Hauptbedingung ist für das Gelingen der Reinigung immer genügende Abkühlung der Lösung, da sich diese bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung bald entfärbt.

Interessant ist die Erscheinung, daß das Produkt sich in der eiskalten Lösung von wässrig-alkoholischem Alkali immer ohne Gasentwicklung und so schnell etwa wie zerriebenes Chlornatrium in Wasser löst, im Gegensatze zu Phosphor selbst, der immer mit Gasentwicklung und nur sehr langsam (nie vollständig, da er sich immer mit einer roten Schicht überzieht) aufgenommen wird.

Die Resultate für derartige gereinigte Produkte waren:

a) für Phosphorbestimmung:

Angew. Subst.:		Gef.:	
1.	0,1968 g	1.	0,6246 g $Mg_2P_2O_7$
2.	0,0496 g	2.	0,1576 g „
3.	0,2117 g	3.	0,6746 g „

b) für Sauerstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	Zur Oxydation verbraucht:
1. 0,0334 g	1. 0,03519 g O
2. 0,0048 g	2. 0,00491 g „
3. 0,0458 g	2. 0,046612 g „

Berechnet für:	Gefunden:
P_4O	1. 88,41% P
88,58% P	2. 88,51% „
	3. 88,77% „
	Im Mittel: 88,56% P.

11,42% O	1. 10,33% O
	2. 11,60% „
	3. 11,80% „
	Im Mittel: 11,7% O.

Das erste Resultat kann bei der Sauerstoffbestimmung nicht berücksichtigt werden, da es, wie ich schon erwähnt habe, der angewandten Methode wegen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen kann.

Die Darstellung des Präparats wurde nun noch einige Male wiederholt; immer erhielt man das gleiche Produkt und dieselben Analysenresultate, die daher nicht noch aufgeführt zu werden brauchen.

Auf Grund dieses Teils meiner Untersuchungen ist unbedingt zu folgern, daß aus der durch wässrig-alkoholisches Alkali erhaltenen Lösung von Phosphor durch Säuren ein Niederschlag gefällt wird, der sich, in der von Michaelis vorgeschriebenen Art und Weise zur Analyse vorbereitet, als eine chemische Verbindung der Zusammensetzung P_4O erweist.

b) Phosphorsuboxyd aus unterphosphoriger Säure.

Ebenso leicht wie sich das feuchte Phosphorsuboxyd an der Luft zu unterphosphoriger Säure oxydiert kann man umgekehrt aus der unterphosphorigen Säure wieder das Phosphorsuboxyd erhalten. Am besten gewinnt man es, wenn man als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid anwendet.

Wie erwähnt, hat Michaelis in Gemeinschaft mit von Arend nachgewiesen, daß nicht allein unterphosphorige Säure selbst, sondern speziell auch ihr Ammonium-

salz, das sich leicht in reinstem Zustande darstellen läßt, zur Gewinnung von Phosphorsuboxyd geeignet ist. Ich habe infolgedessen ebenfalls mit beiden Substanzen gearbeitet.

a) Mir stand reine unterphosphorige Säure zur Verfügung, die auf folgende Weise aus der käuflichen, d. h. also kalkhaltigen Säure bereitet worden war.

Die wässrige Lösung der käuflichen Säure war auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit absolutem Alkohol und viel trocknem Äther versetzt worden, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Kalksalzen ausgeschieden hatte. Man hatte hierauf vom Filtrate Alkohol und Äther wieder abdestilliert und den Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft. Auf diese Weise war eine reine Säure vom spezifischen Gewicht etwa 1,46 erhalten worden.

Zur Darstellung des Suboxyds löste ich 10 g dieser Säure in 100 g Eisessig und fügte hierzu allmählich 100 g Essigsäureanhydrid zu.

Genau wie Michaelis und von Arend angeben, trübte sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und verwandelte sich plötzlich unter starker Erhitzung in eine gelb gefärbte, gallertartige Masse. Diese verflüssigte man durch Schütteln und goß sie allmählich in ein bis zwei Liter Eiswasser ein. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, goß man die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und ließ den Rückstand gefrieren, wusch das nach dem Auftauen des Eises pulverförmig gewordene Phosphorsuboxyd mit Wasser und Alkohol und trocknete es, wie oben angegeben, im Vakuum zuerst neben Schwefelsäure und dann neben Phosphorpentoxyd.

Die Analysen so dargestellter Präparate ergaben folgende Resultate:

a) für Phosphorbestimmung:

Angew. Subst.:	Gef.:	
1. 0,0214 g	1. 0,0678 g	$Mg_2P_2O_7$
2. 0,0282 g	2. 0,0894 g	„
3. 0,0396 g	3. 0,1257 g	„

b) für Sauerstoffbestimmung:

Angewandte Substanz:	Zur Oxydation verbraucht:
1. 0,0062 g	1. 0,006417 g O
2. 0,0052 g	2. 0,005362 g „

Berechnet für:	Gefunden:
P_4O	1. 88,26% P
88,58% P	2. 88,31% „
	3. 88,42% „
	Im Mittel: 88,33% P.
11,42% O	1. 11,14% O
	2. 11,30% „
	Im Mittel: 11,22% O.

Das nach der ersten Methode hergestellte Suboxyd war orangerot, das nach der zweiten gelb gefärbt, nahm aber nach dem Auflösen in wässrig-alkoholischem Alkali und Abscheiden mit verdünnter Salzsäure ebenfalls orangerote Farbe an.

Auch hier führten Wiederholungen von Darstellung und Analysen immer wieder nur zu Ergebnissen, die mit den oben mitgeteilten im besten Einklange standen.

Die Resultate, welche ich auch bei dieser Versuchsreihe erhalten habe, stimmen, wie ersichtlich, genau mit den von Michaelis und seinen Mitarbeitern angegebenen überein, so daß wohl mit Sicherheit die Existenz des P_4O festgestellt sein dürfte.

b) Ein Teil der unterphosphorigen Säure wurde weiterhin nach den Angaben von Michaelis und von Arend in das Ammoniumsalz verwandelt. Man versetzte zu diesem Zwecke die Lösung mit einem geringen Überschusse von Ammoniumcarbonat, dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein, preßte den Trockenrückstand zwischen Filtrierpapier ab und kristallisierte das Salz aus Wasser um.

30 g des so erhaltenen Salzes wurden in 100 g Eisessig gelöst und mit 90 g Essigsäureanhydrid allmählich genau nach der von Michaelis und von Arend beschriebenen Methode vermischt. Man goß zum Schlusse das Reaktionsgemisch in viel Wasser, filtrierte den Niederschlag ab und behandelte ihn weiter in der schon geschilderten Weise.

Das trockene Produkt besaß alle von Michaelis und von Arend angegebenen Eigenschaften und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Angew. Subst.:	1. 0,0225 g	Gef.: 1. 0,0714 g $Mg_2P_2O_7$
	2. 0,0594 g	2. 0,1885 g „

Berechnet für:	Gefunden:
P_4O	1. 88,74% P
88,58% P	2. 88,34% „
	Im Mittel: 88,54% P.

Also ergab sich auch bei diesen Versuchen vollkommene Übereinstimmung mit den Angaben von Michaelis.

Es möge gestattet sein, hier kurz die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von mir erhaltenen Präparate zu schildern.

Das spezifische Gewicht der Substanzen — bezogen auf 4° — schwankte zwischen 1,910 und 1,920.

Die Farbe der Produkte war hellgelb bis orangerot; sie ist abhängig von der Feinheit des Pulvers.

Sämtliche Präparate hatten im trocknen Zustande nur ganz schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff. Das Phosphorsuboxyd zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und hält dieselbe sehr fest. Ein Hydrat des Oxyds, etwa $P_4(OH)_2$, läßt sich dagegen nicht erhalten.

Das trockne Suboxyd kann an der Luft ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden; wenn es aber feucht einige Stunden auf 90° erwärmt wird, so entzündet es sich leicht. Es rührt dies davon her, daß sich dann unterphosphorige Säure bildet, die leicht Phosphorwasserstoff entwickelt. Erhitzt man das trockne Phosphorsuboxyd sehr stark in einem indifferenten Gasstrom, so bleibt Phosphorpentoxyd zurück und Phosphor destilliert ab, wohl nach

$$5\,P_4O = P_2O_5 + 18\,P.$$

Die Halogene wirken auf das trockne Oxyd leicht ein: Chlor führt es in Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid über. Das feuchte Oxyd wird von den Halogenen zu Phosphorsäure oxydiert, von Jod jedoch nur langsam. Natriumhypochlorit oxydiert es ebenfalls leicht zu Phosphorsäure; Schwefelsäure wirkt beim Erwärmen ebenso, indem sie selbst bis zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert und entzündet das Oxyd, Salzsäure ist ohne Einwirkung. Alkoholisch-wässrige Natron- oder Kalilauge lösen Phosphorsuboxyd mit tief dunkelroter Farbe ohne Gasentwicklung leicht und vollkommen auf. Durch Salzsäure oder andere Säuren (auch Kohlensäure) wird aus

dieser Lösung das Suboxyd gefällt. Ammoniakgas färbt das Phosphorsuboxyd braun, ebenso wässriges Ammoniak; an der Luft wird jedoch das aufgenommene Ammoniak leicht abgegeben, indem das Suboxyd wieder seine Farbe annimmt.

Ein Vergleich dieser meiner Angaben mit denen von Michaelis läßt erkennen, daß die von mir erhaltenen Präparate mit denen von Michaelis identisch sind.

II. Die Arbeiten von Besson[1]).

A. Besson hat ein Phosphorsuboxyd von der Zusammensetzung P_2O beschrieben, das er bei folgenden Reaktionen erhalten hat:

1. Beim Erwärmen von Phosphoroxychlorid mit Phosphoniumbromid in zugeschmolzenen Röhren auf 50°. Die Umsetzung der beiden Verbindungen verläuft nach A. Besson nach der Gleichung:

$$POCl_3 + PH_4Br = 3\,HCl + HBr + P_2O.$$

2. Beim Erhitzen einer konzentrierten Lösung von phosphoriger Säure mit einem Überschusse von Phosphortrichlorid am Rückflußkühler und Lösung des nach Ansicht von A. Besson nach den Gleichungen:

$$a)\ PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + 3\,HCl$$

und

$$b)\ 2\,P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$$

gebildeten Produktes bei vorsichtigem Zusatz von Wasser.

3. Bei der Einwirkung eines langsamen trocknen Luftstromes auf eine Lösung von Phosphor in Kohlenstofftetrachlorid.

[1]) Vgl. Besson, Compt. rend. **124** (1897), 763; **125** (1897), 1032; **132** (1901), 1556; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 582.

Michaelis und Pitsch haben vergeblich versucht, dieses Produkt darzustellen. Die genannten Forscher folgern aus ihren Untersuchungen, daß die von Besson für P_2O gehaltenen Präparate wohl sicher noch Säuren des Phosphors enthalten haben.

Da aber Besson eine derartige Deutung seiner Resultate nicht zugegeben hat, schien es interessant, nach seinen Verfahren zu arbeiten und zu untersuchen, welche Produkte entstehen.

Ich befolgte genau die von Besson ausgearbeiteten Vorschriften.

a) Man ließ zunächst einen langsamen, vollständig trocknen Luftstrom durch eine Lösung von Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff gehen.

Zur Lösung des Phosphors wurde Tetrachlorkohlenstoff auf 40° erwärmt und dann Phosphor hinzugegeben. Das Filtrat wurde in einen mit schwarzem Papier umhüllten Erlenmeyerkolben gegossen. Die Luft, welche die Flüssigkeit durchstreichen sollte, wurde durch mehrere mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhren geleitet. Aus dem Kolben trat die Luft durch ebenso beschickte Trockenröhren aus, so daß sich also die Lösungen in einer vollkommen trocknen Atmosphäre befanden.

Nach längerem Durchleiten der Luft verjagte ich bei diesem wie bei dem folgenden Versuch das Lösungsmittel durch Erwärmen auf dem Wasserbade, indem ich zugleich einen Kohlensäurestrom durchleitete. Der Rückstand wurde dann mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa unveränderten Phosphor zu lösen; schließlich wurden die letzten Spuren des Schwefel-

kohlenstoffs im Kohlensäurestrom entfernt. Hierauf behandelte man die Präparate sehr vorsichtig mit Wasser. Ein Teil der Substanz löste sich unter Erwärmen auf. Der Rückstand wurde auf gehärtete Filter filtriert und nun zunächst mit heißem, dann mit kaltem Wasser, hierauf mit Alkohol und schließlich Äther ausgewaschen.

Das Präparat wurde einen Tag neben Schwefelsäure und dann zwei Tage neben Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknet.

Bei der Betrachtung — schon mit unbewaffnetem Auge und natürlich erst recht unter dem Mikroskope — erkannte man, daß die Produkte absolut nicht einheitlich waren. Man konnte neben rein gelb gefärbten Partikelchen auch deutlich ziegelrot gefärbte Substanz erkennen.

Chemisch konnte einwandsfrei nachgewiesen werden, daß die Präparate tatsächlich mit Säuren des Phosphors verunreinigt waren. Damit steht im Einklange, daß die Analyse eines derartig bereiteten Produkts auch keine übereinstimmenden Resultate lieferte.

Angew. Subst.:	1. 0,1300 g	Gef.: 1. 0,3530 g	$Mg_2P_2O_7$
	2. 0,0782 g	2. 0,2198 g	„
	3. 0,0436 g	3. 0,1225 g	„

Berechnet für:	Gefunden:
P_2O	1. 75,64% P
79,49% P	2. 78,30% „
	3. 78,27% „

Besson fand in den von ihm selbst nach dieser Methode dargestellten Präparaten 78,5% und 79,1% Phosphor.

Wesentlich anders waren aber die Resultate, als ich nach Bessons anderer Vorschrift, wie folgt, verfuhr:

Da Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff sehr wenig löslich ist, glaubte Besson zu besseren Ausbeuten gelangen zu können dadurch, daß er bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphor arbeitete, den er am Anfang des Versuchs in das Lösungsmittel brachte und dieses dann damit durch Schütteln sättigte. Auch dieser Versuch wurde von mir mehrmals wiederholt.

In diesem wie in dem vorhergehenden Falle erschien beim Durchleiten von Luft ein flockiger gelblichweiß gefärbter Niederschlag, der schnell eine dicke Wolke bildete.

Nachdem das Lösungsmittel in der oben geschilderten Weise verjagt und der Niederschlag nach schon angegebener Methode behandelt worden war, trocknete man die Substanzen ebenfalls zuerst einen Tag im Vakuum neben Schwefelsäure und dann zwei Tage neben Phosphorpentoxyd.

Zwei so gewonnene Präparate lieferten bei der Analyse folgende Resultate:

Angew. Subst.:	1. 0,1551 g	Gef.: 1. 0,4788 g	$Mg_2P_2O_7$
	2. 0,0443 g	2. 0,1449 g	„

Berechnet für:	Gefunden:
P_2O	1. 85,94% P
79,49% P	2. 91,12% „

Von Säuren des Phosphors konnte bei diesen Präparaten nichts nachgewiesen werden.

Auffallend ist aber, daß man, wenn man das Mittel von diesen beiden Resultaten nimmt, einen Prozentgehalt an Phosphor erhalten würde, der dem von P_4O (88,58% P) gleichkäme; nämlich 88,53% P.

b) Weiter befaßte ich mich mit der Darstellung des von Besson beschriebenen Oxyds nach folgender Methode:

In einem Literkolben wurden 69,0 g rektifiziertes Phosphortrichlorid und 41,0 g kristallisierte phosphorige Säure gebracht. Man ließ die beiden Substanzen bei niederer Temperatur miteinander reagieren, indem man den Kolben in eine Eismischung stellte und ihn öfters umschwenkte. Auf diese Weise wurde die sonst sehr heftige Reaktion gemildert. Nach Vollendung der Reaktion wurde der Kolben auf ein Wasserbad gestellt und mit einem Rückflußkühler verbunden. Wenn nun die Temperatur des Wasserbades auf ungefähr 100° gebracht wird, bildet sich unter fortwährender Entwicklung von Salzsäure mitten in der Lösung von phosphoriger Säure, die sich allmählich verdickt, ein fester Körper, der in geringer Menge vorhanden, gelb, in bedeutenderer Menge zugegeben, gelbrötlich gefärbt erscheint. Die sirupartige Flüssigkeit wird schließlich so dick, daß man sie häufig umschütteln muß, um die Berührung der Ingredienzien aufrecht zu erhalten. Beim Abkühlen bildet sich ein fester weißer Körper, der Phosphorpentoxyd ähnlich sieht. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung des Kolbeninhaltes fügt man äußerst vorsichtig Wasser zu der Masse; man spürt eine beträchtliche Wärmeentwicklung, die zuweilen von einem Geräusch begleitet ist, das die Wasseraufnahme des Phosphorpentoxyds begleitet.

Die wässrige Lösung enthielt schließlich einen rötlichgelb gefärbten Körper, der auf einem gehärteten Filter mit kaltem Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Obwohl die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, die Bildung eines weißen Körpers und die Erwärmung des Kolbeninhaltes beim Behandeln mit Wasser für die Richtigkeit der oben angeführten, von Besson ent-

wickelten Reaktionsgleichung spricht, so glaube ich doch, auf Grund meiner Analysen, die mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden, annehmen zu müssen, daß Bildung von P_2O nicht stattfindet. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß man es wohl hier mit einem Gemenge von P_4O und anderen Oxydationsstufen des Phosphors zu tun hat.

Während Besson in seinen Präparaten 79% und 80,06% P fand, erhielt ich folgende Resultate:

Angew. Subst.:	Gef.:	
1. 0,1168 g	1. 0,3516 g	$Mg_2P_2O_2$
2. 0,0296 g	2. 0,0894 g	„
3. 0,0630 g	3. 0,1903 g	„
4. 0.0834 g	4. 0,2540 g	„

Berechnet für:	Gefunden:
P_2O	1. 83,86% P
79,49% P	2. 84,13% „
	3. 84,15% „
	4. 84,84% „

---

c) Zur Darstellung des von Besson als P_2O angesprochenen Präparats aus Bromphosphonium und Phosphoroxychlorid leitete ich in eine Bombenröhre trocknes Bromwasserstoffgas und trocknen Phosphorwasserstoff, da die Handhabung von fertig dargestelltem Bromphosphonium wegen dessen Selbstentzündlichkeit nicht leicht ist.

Besson schreibt über die Darstellung von P_2O aus diesen Stoffen folgendes:

„Gasförmiger Phosphorwasserstoff, H_3P, wirkt nicht auf Phosphoroxychlorid ein, das allmählich bis zur Temperatur des Aufbrausens erhitzt wird. Indessen bemerkt man, wenn Phosphoroxychlorid nur eine kleine Menge Bromwasserstoff einschließt, daß dann die Reaktion

von statten geht, wenn man im Wasserbade auf etwa 50° erhitzt. Im Prinzip genügt eine sehr kleine Menge von Bromwasserstoff, um die Reaktion in Gang zu bringen und zu unterhalten, denn dieser Stoff wird beständig regeneriert. In der Praxis aber nimmt die Reaktion schließlich ein Ende, da sich Bromphosphonium verflüchtigt.

Man bemerkt, daß sich ein gelbrötlich gefärbter Körper inmitten von Phosphoroxychlorid gebildet hat, während sich gleichzeitig Chlorwasserstoff entwickelt."

Ich leitete sorgfältig getrockneten Bromwasserstoff und Phosphorwasserstoff in durch Kältemischung gekühltes Phosphoroxychlorid ein und beobachtete, daß sich hierbei Bromphosphonium in Form eines festen, weißen, kristallinischen Körpers kondensiert.

Alsdann wurde die geschlossene Bombenröhre im Wasserbade zwei bis drei Stunden auf 50° erhitzt. Der Niederschlag ändert hierbei bald das Aussehen und nimmt eine gelbrötliche Farbe an. Nachdem man das Gemisch auf Zimmertemperatur hatte abkühlen lassen, wurde die Röhre geöffnet; hierbei entwichen Chlor- und Bromwasserstoff.

Besson nimmt an, daß der gelbrötlich gefärbte Körper in der Röhre nach folgender Gleichung gebildet werde:

$$POCl_3 + PH_4Br = 3\,HCl + HBr + P_2O.$$

Nach seiner Ansicht ist Bromwasserstoff nur intermediär nötig, damit die Reaktion:

$$POCl_3 + PH_3 = P_2O + 3HCl$$

sich vollziehen könne.

Das feste Produkt, welches vom Phosphoroxychlorid durch Filtration im Neubauerschen Tiegel getrennt worden war, erhitzte man zur Reinigung in einem Ein-

schlußrohr mit reinem Phosphoroxychlorid einige Stunden lang auf 100°, filtrierte das Phosphoroxychlorid wieder mit Hilfe des Neubauerschen Tiegels ab, behandelte den Niederschlag öfters mit kochendem Schwefelkohlenstoff und trocknete schließlich im Vakuum zuerst zwei Tage neben Schwefelsäure, dann zwei Stunden bei 100° und schließlich noch zwei Tage neben Phosphorpentoxyd in schon beschriebener Weise.

Besson fand in den von ihm selbst hergestellten Präparaten 75,82%, 76,61%, 78,04%, 79,88% Phosphor.

Meine Resultate von zwei auf diese Weise gewonnenen Substanzen waren:

Angew. Subst.:	1. 0,0747 g	Gef.: 1. 0,2048 g	$Mg_2P_2O_7$
	2. 0,0960 g	2. 0,2747 g	„

Berechnet für:	Gefunden:
P_2O	1. 76,33% P
79,49% P	2. 79,66% „

Man könnte auf Grund dieser Analysen annehmen, daß bei der zuletzt besprochenen und ausgeführten Reaktion tatsächlich eine Verbindung von der Zusammensetzung P_2O erhalten worden wäre.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß auch wir zuerst zu dieser Annahme geführt wurden, aber eine sorgfältig ausgeführte qualitative Analyse der Reaktionsprodukte lehrte, daß einheitliche, oder gar chemisch reine Verbindungen keineswegs vorlagen.

Man fand zunächst, daß so gewonnene Präparate massenhaft mit Chlor verunreinigt waren und daß dieses sich durch die von Besson vorgeschriebenen Behandlungsweisen nicht entfernen läßt. Auch Wasserstoff und geringe Mengen von Phosphorsäure konnten in den Präparaten nachgewiesen werden.

Die so erhaltenen Produkte stellten gelbrötlich gefärbte, feste, sehr leichte Körper dar, die auch beim Erhitzen auf 100° beständig waren.

Sie sind brennbar, wenn man sie an der Luft entflammt, und entzünden sich bei der Berührung mit konzentrierter Salpetersäure. Mit Chlorgas reagieren sie bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung; die Einwirkung kann gemäßigt werden, wenn man bei Gegenwart einer Flüssigkeit, wie Tetrachlorkohlenstoff, arbeitet. Es bildet sich Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid, je nachdem Chlor oder das phosphorhaltige Produkt im Überschuß ist; die Gegenwart eines Phosphoroxychlorürs bei der Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

III. Der Oxyphosphorwasserstoff von Franke[1]).

Im Anschluß an diese Untersuchungen möchte ich kurz noch über ergebnislos verlaufene Versuche, den von Franke beschriebenen „hydroxylierten festen Phosphorwasserstoff", $P_4H(OH)$, herzustellen, berichten.

Franke hat angegeben, daß sich diese Verbindung in Gestalt ihres jodwasserstoffsauren Salzes, $P_4H(OH),HJ$, bilde, wenn man 4 At. P und 2 At. J in Schwefelkohlenstoff gelöst miteinander reagieren lasse, und die gut gekühlte Lösung in Wasser gießt. Beim Erwärmen der Lösung auf etwa 80° soll sich dann der Oxyphosphorwasserstoff in Gestalt gelb gefärbter Flocken absetzen.

Michaelis und Pitsch haben sich schon mit dieser Reaktion beschäftigt und nachgewiesen, daß

[1]) J. prakt. Chem. [2] 35 (1887), 341.

Frankes Verbindung ebensowenig existiert, als P_4J_2, und daß man es hier mit nicht ganz reinem P_4O zu tun hat.

Meine Versuche bestätigen die Angaben von Michaelis und Pitsch voll und ganz.

Ich löste 31,0 g Phosphor und ebenso 63,6 g Jod in Schwefelkohlenstoff. Dann brachte ich beide Lösungen zusammen, wobei Wärmeentwicklung beobachtet wurde. Das abgekühlte Gemisch wurde in kleinen Portionen unter starkem Umschütteln in Eiswasser gegossen, wobei sich der Schwefelkohlenstoff entfärbte und das Wasser eine prachtvoll goldgelbe Färbung annahm. Man filtrierte die gelbe Flüssigkeit ab.

Bei meinen Versuchen schied sich schon bei 40° ein gelb gefärbter Niederschlag ab und bei mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur konnte schon die Bildung einer solchen Abscheidung beobachtet werden. Der Niederschlag wurde auf einem Filter durch Wasser von der Säure befreit, zweimal mit Alkohol und einmal mit Äther gewaschen und alsdann zuerst im Vakuum einen Tag über Schwefelsäure und dann mehrere Tage neben Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analysen zweier auf diese Weise erhaltenen Produkte ergaben folgende Resultate:

Angew. Subst.:	1. 0,0068 g	Gef.: 1. 0,0204 g	$Mg_2P_2O_7$
	2. 0,1430 g	2. 0,0430 g	„

Berechnet für:	Gefunden:
H_2P_4O	1. 83,57% P
87,3% P	2. 83,76% „

Ich stellte nun nach der gleichen Vorschrift ein neues Präparat her, behandelte dann den auf ein gehärtetes Filter gebrachten Niederschlag mit alkoholischem Kali und ließ die Lösung in verdünnte Salzsäure tropfen.

Der gesamte Niederschlag ging bei der Behandlung mit alkoholischem Kali nicht vollständig in Lösung. Das durch verdünnte Salzsäure erhaltene flockige Produkt wurde auf einem gehärteten Filter zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Hierauf wurde es ebenfalls im Vakuum zuerst neben Schwefelsäure, dann neben Phosphorpentoxyd getrocknet.

Bei der Analyse ergab sich von dem so behandelten Präparat folgendes:

Angew. Subst.: 0,0338 g Gef.: 0,1076 g $Mg_2P_2O_7$

Berechnet für:	Gefunden:
P_4O	
88,58% P	88,68% P

Aus diesen Resultaten glaube ich den Schluß ziehen zu können, daß Frankes Annahme nicht zutrifft, daß wir es vielmehr auch hier, wie schon Michaelis und Pitsch zeigten, mit dem unreinen P_4O zu tun haben.

Durch meine Arbeiten über die einzelnen, als Phosphorsuboxyde und Oxyphosphorwasserstoff angesprochenen Präparate glaube ich den Beweis dafür geliefert zu haben, daß nur ein niederes Oxyd des Phosphors besteht, und zwar das P_4O.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. A. Gutbier, für die allzeit freundliche Unterstützung bei meinen Arbeiten, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Karl Wilhelm Rudolf Weidner, geboren am 6. September 1880 in Euerdorf, Bez.-Amt Hammelburg, als Sohn des Justizrats und kgl. Notars Christian Weidner und seiner Gemahlin Maria, geb. Grafenberger, besuchte die Elementarschule zu Viechtach, bayer. Wald, dann das humanist. Gymnasium zu Passau und schließlich das Realgymnasium zu München bis zur 7. Klasse. Dann widmete er sich der Apothekerlaufbahn. Nach 6jähriger Praxis bezog er die Universität Erlangen, an der er die pharmazeutische Approbationsprüfung ablegte. In den nächsten 2 Semestern blieb er als Chemiker an der gleichen Universität, ging dann 1 Semester nach Straßburg, 1 Semester nach Heidelberg und 1 Semester nach Karlsruhe, in welch letzterer Stadt er als Privatstudierender die Reifeprüfung am Realgymnasium bestand. Nach Erlangen zurückgekehrt, legte er beide Verbandsexamina ab. Im Dezember 1908 bestand er die Hauptprüfung als Nahrungsmittelchemiker und promovierte schließlich auf Grund vorliegender Dissertation.